

4552
10/776,335

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

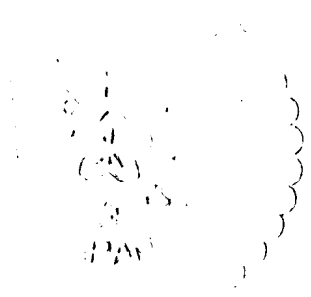
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2004-004476
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-004476]

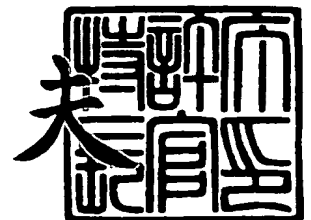
出願人 株式会社デンソー
Applicant(s):



2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3007401

【書類名】 特許願
【整理番号】 N-84510
【提出日】 平成16年 1月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 41/00
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
 【氏名】 妹尾 剛士
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
 【氏名】 奥村 望
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
 【氏名】 鈴木 康裕
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
 【氏名】 水野 功
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内
 【氏名】 藤井 章
【特許出願人】
 【識別番号】 000004260
 【氏名又は名称】 株式会社デンソー
【代理人】
 【識別番号】 100079142
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 祥泰
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110700
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岩倉 民芳
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 34173
 【出願日】 平成15年 2月12日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009276
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0105519

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

圧電材料よりなる圧電層と Cu を含有する内部電極層とを交互に積層してなる積層型圧電体素子において、

上記内部電極層は、50 wt % 以上の Cu 元素を含有しており、

上記内部電極層と上記圧電層との間には、両者の成分が互いに拡散して上記圧電材料の少なくとも 1 成分と上記内部電極層中の Cu とを含有してなる拡散領域が形成されていることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 2】

請求項 1 において、上記内部電極層における Cu 元素の含有量は 95.0 wt % 以上であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 3】

請求項 1 において、上記内部電極層における Cu 元素の含有量は 99.0 wt % 以上であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 4】

請求項 1 において、上記内部電極層は、99.0 wt % 以上の Cu 元素を含有する純銅金属よりなることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 5】

請求項 1 において、上記内部電極層は、95.0 wt % 以上の Cu 元素を含有する銅合金よりなることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項において、上記拡散領域は、上記内部電極層の上記圧電層との境界面全体の面積の 90 % 以上の面に形成されており、かつ、上記拡散領域の厚みは、上記内部電極層の厚みの 10 % 以下であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項において、上記拡散領域は、上記内部電極層に含有される Cu 元素の含有量を A wt % とした場合に、Cu 濃度が、1 wt % ～ (A × 0.95) wt % の範囲にある領域よりなることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項において、上記拡散領域の厚みは、0.001 μm ～ 1 μm の範囲であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項において、上記拡散領域は、上記内部電極層と上記圧電層との境界面を挟み込むようにその両側に連なって形成されており、上記拡散領域のうち、上記境界面よりも上記内部電極層寄りの部分における酸素 (O) 含有量は、10 wt % 以下であることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項において、上記圧電層を構成する上記圧電材料は、主に Pb (Zr、Ti) O₃ 系のペロブスカイト構造の酸化物である PZT よりなり、かつ、上記拡散領域には Pb、Cu、O 元素が共存していることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 項において、上記積層型圧電体素子は、インジェクタの駆動源として用いられるインジェクタ用圧電アクチュエータであることを特徴とする積層型圧電体素子。

【請求項 12】

圧電材料よりなる圧電層と Cu を含有する内部電極層とを交互に積層してなる積層型圧電体素子を製造する方法において、

圧電材料となるセラミックグリーンシートを焼成して上記圧電層を得る圧電層焼成工程と、

上記圧電層と、Cu を含有する電極材料とを交互に積層してなる積層体を作製する積層

体作製工程と、

上記積層体にその積層方向から所定の荷重を加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中において、750℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲で加熱することにより、上記電極材料よりなる上記内部電極層と上記圧電層とを接合する加熱接合工程とを含むことを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項13】

請求項12において、上記加熱接合工程における加熱温度は850℃以上であることを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項14】

請求項13において、上記電極材料はCu箔であることを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項15】

請求項13において、上記電極材料は、上記圧電層の表面に形成されたCuメッキ膜であることを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項16】

請求項12～15のいずれか1項において、上記圧電層を構成する上記圧電材料は、主にPb(Zr、Ti)O₃系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなり、上記加熱接合工程においては、955℃以上の温度で上記積層体を加熱することを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項17】

請求項12～16のいずれか1項において、上記加熱接合工程における上記酸化抑制雰囲気は、炉内に上記積層体を配置すると共に該積層体の周囲に酸化物セラミックの粉末を充填し、上記炉内を 1×10^{-4} Pa～ 10^5 Paの真空度になるよう真空引きすることにより得ることを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項18】

請求項12～16のいずれか1項において、上記加熱接合工程における上記酸化抑制雰囲気は、上記積層体を配置する炉内を 1×10^{-4} Pa～ 10^5 Paの真空度になるよう真空引きした後、上記炉内の圧力が1 Pa以上に維持されるよう不活性ガスを上記炉内に導入することにより得ることを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【請求項19】

請求項12～16のいずれか1項において、上記加熱接合工程における上記酸化抑制雰囲気は、上記積層体を配置する炉内を 1×10^{-4} Pa～ 10^5 Paの真空度になるよう真空引きした後、上記炉内の酸素分圧を所定の範囲に制御することにより得ることを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層型圧電体素子及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電アクチュエータなどに用いられる積層型圧電体素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

圧電素子は、電圧を加えると力や変位を発生し、また力を加えると電圧を発生する特徴を有し、各種アクチュエータ、センサ等応用範囲が広い。特にアクチュエータ等に用いる場合、大きな発生力、変位を得るべく複数枚を積層した積層型圧電体素子（積層型圧電アクチュエータを含む概念）とする場合が多い。

【0003】

一般的な積層型圧電体素子は、その製法上の制約から内部電極材料はAg-Pd等の高価な金属を使用しており、積層数が増すほどそのコスト高の傾向は顕著となる。

そこで従来、コスト低減を図るために、例えば特許文献1のように、圧電材料とCu箔を500～700℃の温度範囲で直接接合したものが開示されている。しかし、この従来技術で作製したものにおいては、高負荷での作動には接合強度が不足し信頼性の面で劣る。また、上記特許文献1には、800℃以上の温度で接合処理を行うと圧電材料の特性低下が起き不適であると言及されている。

【0004】

【特許文献1】特開2001-244519号公報

【特許文献2】特開2000-340851号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、安価で、かつ、圧電層と内部電極層との接合強度に優れた積層型圧電体素子及びその製造方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

第1の発明は、圧電材料よりなる圧電層とCuを含有する内部電極層とを交互に積層してなる積層型圧電体素子において、

上記内部電極層は、50wt%以上のCu元素を含有しており、

上記内部電極層と上記圧電層との間には、両者の成分が互いに拡散して上記圧電材料の少なくとも1成分と上記内部電極層中のCuとを含有してなる拡散領域が形成されていることを特徴とする積層型圧電体素子にある（請求項1）。

【0007】

本発明の積層型圧電体素子は、上記のごとく内部電極層としてCuを50wt%含有するCu主体の材料を採用している。そのため、従来の積層型圧電体素子に適用されていた貴金属（Ag-Pd等）を採用した場合に比べて材料コストを大幅に低減することができ、積層型圧電体素子全体を従来よりも安価なものとすることができる。

【0008】

また、上記積層型圧電体素子における上記内部電極層と圧電層との間には、上記拡散領域が形成されている。この拡散領域は、上記のごとく内部電極層と圧電層の成分が互いに拡散して形成されており、圧電層を構成する圧電材料の成分の少なくとも一部と内部電極層を構成するCuとを含有している。そして、この拡散領域が内部電極層と圧電層との境界部分に存在しているので、両者は十分な接合強度を持って接合された状態となっている。

【0009】

このように、本発明の積層型圧電体素子は、内部電極層の主成分をCuとし、かつ、内部電極層と圧電層との間に上記拡散領域を形成することによって、両者の間の接合強度が十分に高く、安価なものとなる。

【0010】

第2の発明は、圧電材料よりなる圧電層とCuを含有する内部電極層とを交互に積層してなる積層型圧電体素子を製造する方法において、

圧電材料となるセラミックグリーンシートを焼成して上記圧電層を得る圧電層焼成工程と、

上記圧電層と、Cuを含有する電極材料とを交互に積層してなる積層体を作製する積層体作製工程と、

上記積層体にその積層方向から所定の荷重を加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中において、750℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲で加熱することにより、上記電極材料よりなる上記内部電極層と上記圧電層とを接合する加熱接合工程を含むことを特徴とする積層型圧電体素子の製造方法にある（請求項12）。

【0011】

本発明の製造方法は、上記のごとく、焼成した圧電層を得るための圧電層焼成工程を行った後に、上記積層体作製工程及び上記加熱接合工程を施す。そのため、内部電極層に対しては、圧電層を得るための焼成処理の影響を一切与えることなく、上記積層型圧電体素子を製造することができる。

【0012】

そして、上記加熱接合工程においては、上記のごとく、上記積層体にその積層方向から所定の荷重を加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中において行う。加熱温度は、750℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲に規制する。加熱温度が750℃以下の場合には、内部電極層と圧電層との十分な接合強度を得ることができない。一方、加熱温度がCuの融点（約1083℃）を超える場合には、均一な内部電極層の形成が困難となるという問題がある。

【0013】

また、上記積層体に付与する荷重の値は、圧電層にダメージを与えることなく圧電層と電極材料とを十分に密着させることができる値であることが必要であり、圧電層を構成する圧電材料の組成、厚さ等によりその最適値は異なる。例えば圧電層が厚さ約100μmのPZTである場合には、上記荷重を1～10MPaとすることが好ましい。

【0014】

上記の条件の加熱接合工程を行うことにより、Cuを主体とする内部電極層は、圧電層との間で拡散現象を起こし、圧電材料の成分とCuとを含有する拡散領域が形成される。この拡散領域が内部電極層と圧電層との境界部分に形成されることによって、両者の接合強度を十分に高めることができる。

【0015】

このように、本発明の製造方法によれば、内部電極層の主成分がCuで安価であり、かつ、内部電極層と圧電層との接合強度に優れた積層型圧電体素子を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

上記第1の発明における積層型圧電体素子は、上記のごとく、内部電極層と圧電層とをそれぞれ交互に複数枚積層して構成される。各内部電極層及び圧電層の厚み、面積、及び積層数は、積層型圧電体素子の用途に応じて選択される。また、上記積層型圧電体素子には、上記内部電極層と圧電層とを交互に積層した積層体の積層方向端部に、いわゆるバッファ部、ダミー部等を配設した構造をとることもできる。また、積層型圧電体素子には、上記内部電極層に通ずる外部電極が配設され、この外部電極を介して内部電極層に電圧を供給し、圧電特性を得る構造をとるのが一般的である。

【0017】

また、上記積層型圧電体素子の内部電極層には、Cuを50wt%以上含有させる。Cu含有量が50wt%未満の場合には、内部電極層の導電性の低下等の問題が考えられる。なお、Cu含有量の許容上限は100wt%であるが、実際には、Cu含有材料の製造上の制約から、Cu100wt%を実現することは困難である。また、この内部電極層を形成する材料としては、後述する製造方法の実施形態にあるように、Cu箔、Cuメッキ膜などの、高純度のCuを含有しうる材料を適用することができる。

【0018】

また、上記内部電極層におけるCu元素の含有量は95.0wt%以上であることが好ましい（請求項2）。この場合には、Cuの優れた導電性を生かして、内部電極層全体の導電性を容易に確保することができる。

特に、上記内部電極層におけるCu元素の含有量は99.0wt%以上であることが最も好ましい（請求項3）。これにより、非常に優れた導電性を確保することができる。積層型圧電体素子の変位性能の向上を図ることができる。

【0019】

また、上記内部電極層は、99.0wt%以上のCu元素を含有する純銅金属よりなることが好ましい（請求項4）。この場合には、上記内部電極層を純銅金属を用いて形成するので、内部電極層の形成が容易となる。上記純銅金属の形態としては、上述したCu箔（銅箔）などがある。

【0020】

また、上記内部電極層は、95wt%以上のCu元素を含有する銅合金より構成することもできる（請求項5）。この場合には、様々な銅合金を用いることができる。具体的な銅合金としては、ベリリウム銅、丹銅、リン青銅等がある。

【0021】

また、上記拡散領域は、上記内部電極層の上記圧電層との境界面全体の面積の90%以上の面に形成されており、かつ、上記拡散領域の厚みは、上記内部電極層の厚みの10%以下であることが好ましい（請求項6）。

上記拡散領域は、例えば、内部電極層と圧電層との接合部分の断面をX線マイクロアナライザー（EPMA）等により元素分析をすることによって確認することができる。そして、この拡散領域の厚み等はCu濃度の変化等によって認定することができる。この拡散領域が、上記境界面全体の90%未満の面積だけに形成された場合には、接合強度が必ずしも十分に得られないおそれがある。また、拡散領域の厚みが、上記内部電極層の厚みの10%を超える場合には、圧電層の圧電特性が低下するという問題がある。一方、拡散領域の厚みが小さすぎる場合には、接合強度向上効果が十分に得られないので、上記拡散領域の厚みの下限値は、上記内部電極層の厚みの0.1%とすることが好ましい。

【0022】

また、上記拡散領域は、上記内部電極層に含有されるCu元素の含有量をAwt%とした場合に、Cu濃度が、1wt%～(A×0.95)wt%の範囲にある領域よりなることが好ましい（請求項7）。Cu濃度が上記の範囲において変化している拡散領域を形成することにより、上述した拡散領域による内部電極層と圧電層との接合強度を確実に高めることができる。なお、このCu濃度はEPMAによって観察することができる。

【0023】

また、上記拡散領域の厚みは、0.001μm～1μmの範囲であることが好ましい（請求項8）。上記拡散領域の厚みが0.001μm未満の場合には、拡散領域における拡散が不足して接合強度の低下を招くおそれがあり、一方、1μmを超える場合には、内部電極層における電気伝導率の低下や圧電層における電気抵抗の低下を招くおそれがある。高い接合強度と高い特性を両立しうるには、上記範囲の厚みの拡散領域を形成することが好ましい。

【0024】

また、上記拡散領域は、上記内部電極層と上記圧電層との境界面を挟み込むようにその両側に連なって形成されており、上記拡散領域のうち、上記境界面よりも上記内部電極層

寄りの部分における酸素（O）含有量は、10wt%以下であることが好ましい（請求項9）。これにより、その後の実使用時においてさらなる拡散が進行して Cu_2O が多量に生じることを抑制することができる。

【0025】

また、上記圧電層を構成する上記圧電材料は、主に $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなり、かつ、上記拡散領域にはPb、Cu、O元素が共存していることが好ましい（請求項10）。

上記圧電層を構成する圧電材料としては、圧電特性を発揮しうる様々なセラミックス材料を適用することができるが、特に上記PZT（ジルコン酸チタン酸鉛）は、非常に優れた圧電特性を発揮し、積層型圧電体素子の圧電層として最適である。そして、このPZTを用いた場合には、上記拡散領域には、PZTに含有されるPb及びOと、内部電極層のCuとが共存した状態となる。

【0026】

また、上記積層型圧電体素子は、インジェクタの駆動源として用いられるインジェクタ用圧電アクチュエータであることが好ましい（請求項11）。インジェクタは、自動車等に配設され、内燃機関の燃料噴射装置として用いられるが、その使用環境は非常に過酷である。そのため、上記接合強度に優れた積層型圧電体素子を圧電アクチュエータとして内蔵したインジェクタは、信頼性、耐久性に優れたものとなる。

【0027】

次に、上記第2の発明においては、上記のごとく、少なくとも、圧電層焼成工程と、積層体作製工程と、加熱接合工程とを行う。

上記圧電層焼成工程における焼成条件は、圧電層を構成する圧電材料の種類に応じて適宜選択することができる。一般には圧電層が酸化物であることから、酸化雰囲気において行う。

【0028】

また、上記加熱接合工程における加熱温度は850℃以上であることが好ましい（請求項13）。すなわち、850℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲に規制することがより好ましい。加熱温度を850℃以上とすることにより、内部電極層と圧電層との接合強度をさらに確実に向上させることができる。

【0029】

また、上記積層体作製工程において上記圧電層の間に配置する電極材料としては、様々な材料を適用することができる。

例えば、上記電極材料はCu箔であることが好ましい（請求項14）。この場合には、得ようとする内部電極層の厚みを上記Cu箔（銅箔）の厚みによって容易に調整することができ、寸法精度に優れた積層型圧電体素子を比較的容易に作製することができる。このCu箔（銅箔）は、特に、Cu元素を99.0wt%以上含有するものが好ましい。

【0030】

また、上記電極材料は、上記圧電層の表面に形成されたCuメッキ膜であることも好ましい（請求項15）。この場合には、内部電極層を挟持すべき一方又は双方の圧電層の表面にCuメッキ膜（銅メッキ膜）を形成することによって、容易に上記電極材料を配置することができる。

【0031】

また、上記圧電層を構成する上記圧電材料は、主に $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなり、上記加熱接合工程においては、955℃以上の温度で上記積層体を加熱することが好ましい（請求項16）。上記加熱接合工程における加熱温度を955℃以上とすることによって、電極材料中のCuと上記PZT中のPbとが作用しCuリッチの液相を形成し、これがCu箔とPZT界面の隙間を埋めるといふ作用を発揮して、得られる拡散領域が均一かつ十分なものとなり、内部電極層と圧電層との接合強度をさらに向上させることができる。

【0032】

また、上記加熱接合工程における上記酸化抑制雰囲気は、炉内に上記積層体を配置すると共に該積層体の周囲に酸化物セラミックの粉末を充填し、上記炉内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ の真空度になるよう真空引きすることにより得ることができる（請求項 17）。上記酸化物セラミックの粉末としては、例えば、PZT、ジルコン酸鉛、ジルコニア、アルミナ等がある。また、この場合の真空引きの真空度としては、上記のごとく $1 \times 10^{-4} \sim 10^5 \text{ Pa}$ とすることが好ましい。 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満の場合には、PZTの劣化が促進されるという問題が生ずるおそれがある。一方、 10^5 Pa を超える場合にはCuの酸化という問題が生ずるおそれがある。それ故、 10^2 Pa 以下がより好ましい。また、この場合の真空引きは、加熱処理前のみに行い、加熱中にはその真空状態を維持する気密性を維持しておけばよい。

【0033】

また、上記加熱接合工程における上記酸化抑制雰囲気は、上記積層体を配置する炉内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ の真空度になるよう真空引きした後、上記炉内の圧力が 1 Pa 以上に維持されるよう不活性ガスを上記炉内に導入することにより得ることもできる（請求項 18）。上記不活性ガスとしては、具体的には、窒素、アルゴン等がある。この場合の不活性ガス導入前の真空引きの真空度としては、 $1 \times 10^{-4} \sim 10^5 \text{ Pa}$ とすることが好ましい。

$1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満の場合には、PZTの劣化が促進されるという問題が生ずるおそれがある。一方、 10^5 Pa を超える場合にはCuの酸化という問題が生ずるおそれがある。それ故、 10^2 Pa 以下がより好ましい。また、上記不活性ガス導入による炉内圧力が 1 Pa 未満の場合には、加熱過程においてPZTの劣化が促進されるという問題が生ずるおそれがある。なお、炉内圧力の上限值は、新たに加圧機構が必要となり設備コストが上昇することを防ぐため大気圧とすることが好ましい。

【0034】

また、上記加熱接合工程における上記酸化抑制雰囲気は、上記積層体を配置する炉内を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 10^5 \text{ Pa}$ の真空度になるよう真空引きした後、上記炉内の酸素分圧を所定の範囲に制御することにより得ることもできる（請求項 19）。この場合の真空引きの真空度としては、 $1 \times 10^{-4} \sim 10^5 \text{ Pa}$ とすることが好ましい。 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 未満の場合には、PZTの劣化が促進されるという問題が生ずるおそれがある。一方、 10^5 Pa を超える場合には十分に酸素が排気されず以後の酸素分圧制御が困難となるという問題が生ずるおそれがある。それ故、 10^2 Pa 以下がより好ましい。また、真空引き後の酸素分圧の制御方法としては、例えば、圧力計および酸素濃度計を炉内に配置し、所定の炉内圧力・濃度となるよう酸素ガスを導入するという方法がある。

【実施例】

【0035】

（実施例 1）

本発明の実施例に係る積層型圧電体素子及びその製造方法につき、図 1～図 6 を用いて説明する。

本例の積層型圧電体素子 1 は、図 1 に示すごとく、圧電材料よりなる圧電層 11 と Cu を含有する内部電極層 21 とを交互に積層してなる積層型圧電体素子である。

上記内部電極層 21 は、95 wt % 以上の Cu を含有している。また、図 2 に示すごとく、上記内部電極層 21 と圧電層 11 との間には、両者が互いに拡散して圧電材料の成分と内部電極層中の Cu とを含有してなる拡散領域 3 が形成されている。

以下、この内容を詳説する。

【0036】

上記積層型圧電体素子 1 を製造するに当たっては、圧電材料となるセラミックグリーンシートを焼成して上記圧電層 11 を得る圧電層焼成工程を行う。

本例では、上記圧電層 11 として PZT を採用すべく、次のようにグリーンシートを製作した。まず、圧電材料の主原料となる酸化鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ニオブ、炭酸ストロンチウム等の粉末を所望の組成となるように秤量する。また、鉛の蒸発

を考慮して、上記混合比組成の化学量論比よりも1~2%リッチになるように調合する。これを混合機にて乾式混合し、その後800~950℃で仮焼する。

【0037】

次いで、仮焼粉に純水、分散剤を加えてスラリーとし、パールミルにより湿式粉碎する。この粉碎物を乾燥、粉脱脂した後、溶剤、バインダー、可塑剤、分散剤等を加えてボールミルにより混合する。その後、このスラリーを真空装置内で攪拌機により攪拌しながら真空脱泡、粘度調整をする。

【0038】

次いで、スラリーをドクターブレード装置により一定厚みのグリーンシートに成形する。

回収したグリーンシートはプレス機で打ち抜くか、切断機により切断し、直径 ϕ 15mmの円形に成形した。なお、得ようとする積層型圧電体素子の形状に応じて、四角形、楕円形、樽型などに成形することも勿論可能である。

【0039】

次に、本例では、このグリーンシートを脱脂処理した後に、焼成して圧電層11を得た。脱脂処理は、グリーンシートを電気炉により400~700℃の温度に所定時間保持することにより行った。また、焼成処理は、グリーンシートを900~1200℃の温度に所定時間保持して行った。このようにして、本例では厚みが100 μ mであり、主にPb(Zr、Ti)O₃系のペロブスカイト構造の酸化物であるPZTよりなる、焼成済みの圧電層11を予め得た。

【0040】

次に、図4、図5に示すごとく、得られた圧電層11と、Cuを含有する電極材料20とを交互に積層してなる積層体を作製する積層体作製工程を行った。

本例では、上記電極材料20として、純度99.9%のCuよりなり、厚み3 μ mの銅箔を用いた。また、銅箔の形状は、図3に示すごとく、直径15mmの円形状の端部の一部を、外周からの距離aが4mmとなるように外周端よりも内側の位置で直線的に切除した形状とした。そして各電極材料20は、図4、図5に示すごとく、上記のごとく切除した部分が交互に異なる方向に位置するように配置し、電極材料20（内部電極層21）が圧電層11を覆わない控え部119を交互に形成するように、圧電層11と電極材料20とを積層して積層体100を得た（図1、図5）。また、本例では、上記圧電層11の積層数を50枚とした。

【0041】

次に、図5に示すごとく、上記積層体100にその積層方向から所定の荷重Fを加えた状態で、Cuの酸化を抑制する酸化抑制雰囲気中において、850℃より高く、かつ、Cuの融点以下の温度範囲で加熱することにより、上記電極材料20よりなる内部電極層21と圧電層11とを接合する加熱接合工程を実施した。

【0042】

より具体的には、上記積層体100には、約3MPaの荷重Fを積層方向に付与した状態で炉内に配置した。そして、積層体100を配置する炉内を 1×10^{-2} Paの真空度まで真空引きした後、炉内の圧力が10Paに維持されるよう不活性ガスとしてのN₂ガスを炉内に導入した。

【0043】

また、上記加熱温度は、具体的には、960℃とし保持時間は約10分とした。この温度条件によって加熱することにより、内部電極層21（電極材料20）と圧電層11との境界部分においては、電極材料中のCuと上記PZT中のPbとがCuリッチであるCu+Pbの液相を形成し、これがCuとPbの拡散層形成を促進するという作用を発揮すると考えられる。

【0044】

上記加熱接合工程によって得られた積層型圧電体素子1は、図1に示すごとく、対向する側面に交互に内部電極層21が露出した状態で、圧電層11と内部電極層21が互いに

強固に接合されたものとなる。

【0045】

本例では、図2に示すごとく、圧電層11と内部電極層21との境界部分の積層方向と垂直な断面を、X線マイクロアナライザー（EPMA）によって分析した。その結果、圧電層11と内部電極層21との境界部分には、Pb、Cu、O元素が共存する拡散領域3が約20nmの厚みtで形成されていることが確認された。

【0046】

本例の積層型圧電体素子1は、上記のごとく内部電極層21としてCuを95wt%含有するCu主体の材料を採用している。そのため、従来の積層型圧電体素子に適用されていた貴金属（Ag-Pd等）を採用した場合に比べて材料コストを大幅に低減することができ、積層型圧電体素子を従来よりも安価なものとすることができる。

【0047】

また、上記積層型圧電体素子1における内部電極層21と圧電層11との間には、上記拡散領域3が形成されている。この拡散領域は、上記のごとく内部電極層21と圧電層11とが互いに拡散して形成されており、圧電層11を構成する圧電材料の成分Pb、Oと内部電極層を構成するCuとを含有している。そして、この拡散領域が内部電極層21と圧電層11との境界部分に存在しているので、両者は十分な接合強度を持って接合された状態となっている。

すなわち、本例の積層型圧電体素子1は、内部電極層21と圧電層11との間の接合強度が十分に高く、安価なものとなる。

【0048】

次に、参考のため、本例の積層型圧電体素子1を実際に使用する際の形態の一例を説明する。まず、積層型圧電体素子1の外周面にエポキシ系樹脂を塗布し、真空脱泡後温度180℃に10分保持する加熱処理を行う。これにより、上記のごとくCu箔より形成した内部電極層21の切除部において形成された圧電層11同士の間隙である控え部119に、上記エポキシ系樹脂よりなる充填物118が充填される。

【0049】

その後、図6に示すごとく、積層型圧電体素子1の外周面を直径10mmまで研磨した後、一対の外部電極31、32を配設する。外部電極31、32としては、Agフィラーを含有するエポキシ系導電性接着剤を用い、これを上記控え部119が存在する対面する2カ所の外周側面部に塗布する。また、塗布した外部電極31、32上には、リード線33、34を配設して接着させる。

【0050】

このように構成した積層型圧電体素子1は、絶縁油中に浸漬し、上記リード線33、34を介して直流電圧を印加して分極を行うことにより、実際の使用形態としての積層型圧電体素子（積層型圧電アクチュエータ）とすることができる。

【0051】

（実施例2）

本例では、実施例1における銅箔よりなる電極材料20に代えて、圧電層11の両主面に無電解Cuめっき膜を3μmの厚みとなるよう形成して、これを電極材料とした。そして、めっきを施さないもの、施したものを交互に積層し、上記と同様に加熱接合工程を行うことによって、積層型圧電体素子を得た。

得られた積層型圧電体素子の内部電極層と圧電層との接合状態を断面観察により評価した結果、本例でも実施例1と同様に良好な接合状態が得られていることがわかった。

【0052】

（実施例3）

本例では、実施例1で得られた積層型圧電体素子1の優位性を更に明確にするため、従来品を含む複数の比較品を準備し、接合強度を比較する比較試験を行った。

【0053】

従来品は次のように作製した。

まず、実施例 1 と同様にして形成しグリーンシート上に、電極材料を印刷した。電極材料としては、銀／パラジウム＝7／3 の比率からなる銀およびパラジウムのペースト（以下、Ag／Pd ペーストという）を用いた。これをグリーンシートの一方向の表面にスクリーン印刷して配置する。

次に、上記スクリーン印刷を施したグリーンシートを積層し、積層体を形成し、これを、温水ラバープレス等による熱圧着後、電気炉により 400～700℃ のもとで脱脂し、900～1200℃ のもとで一体焼成し、従来品としての積層型圧電体素子（試料 C 1 とする）を得た。

【0054】

また、実施例 1 の積層型圧電体素子 1（試料 E 1 とする）の他に、上記加熱接合工程における加熱温度のみをそれぞれ 800℃、850℃ に変更し、その他の製造条件は実施例 1 と同様として得た比較品（試料 C 2、C 3 とする）を準備した。

【0055】

そして、試料 E 1、及び試料 C 1～C 3 に対して、圧電層と内部電極層との間の接合強度を測定した。

接合強度は、それぞれの試料に対して、積層方向への引張試験を行って評価した。評価値は、従来品である試料 C 1 の接合強度を 1 としたときの各試料の強度の比率を接合強度比として算出して用いた。

【0056】

試験結果を図 7 に示す。同図は、横軸に試料の区別を取り、縦軸に接合強度比をとったものである。

同図から知られるごとく、実施例 1 の積層型圧電体素子 1（試料 E 1）は、従来品（試料 C 1）と比べても遜色のない優れた接合強度を有していることがわかる。

【0057】

これに対し、加熱接合工程における加熱温度が 850℃ 以下の試料 C 2、C 3 は、従来品（試料 C 1）よりも接合強度が劣った。この理由は、上記加熱接合工程の加熱温度が 850℃ 以下の場合には、電極材料としての銅箔の軟化が不十分であり、その結果銅箔と圧電材料の接触が不十分となり、これにより内部電極層と圧電層との間に上記のような拡散領域が得られないためであると考えられる。

【0058】

（実施例 4）

本例では、積層型圧電体素子の製造方法における、上記加熱接合工程での酸化抑制雰囲気積層型圧電体素子の誘電特性に及ぼす影響を、積層型圧電体素子に用いる圧電材料単板にて確かめた。

まず、基準となる比較例として、上記加熱接合工程における雰囲気を一切加えず、両主面に金を蒸着した焼成済みの圧電板（試料 C 4）を準備した。試料の形状は直径 15 mm、厚さ 100 μm である。

【0059】

また、実施例 1 の加熱接合工程における酸化抑制雰囲気を加えた後、その両主面に金を蒸着した焼成済みの圧電板（試料 E 2）、及び実施例 1 の加熱接合工程における酸化抑制雰囲気では、上記のごとく真空引き後に不活性ガスを所定圧力となるよう炉内に導入したが、単に真空引きのみを 10^{-2} Pa の真空度とし、それを維持しながら加熱を行った後、両主面に金を蒸着した比較品（試料 C 5）を作製した。

また、図 9 に示すごとく、炉内に上記焼成済みの圧電板 11 を配置すると共に該焼成済み圧電板 11 の周囲に酸化セラムの粉末 92 を充填し、上記炉内を真空引きすることにより形成した酸化抑制雰囲気に変えて作製した後、両主面に金を蒸着した圧電板（試料 E 3 とする）を準備した。この場合の酸化セラムの粉末 92 としては、平均粒径 D が約 10 μm のジルコン酸鉛を採用し、また、この場合の真空度も、 10^{-2} Pa とした。

【0060】

そして、上述した各試料に対して、圧電特性の一つを示す圧電定数 d_{31} (p m/V) を求める試験を行った。

試験を行うに当たっては、各試料の一方の面を+、他方の面を-として。そして、試験は、インピーダンス測定機により共振周波数及び反共振周波数を測定し、計算により求めた。

【0061】

試験結果を図8に示す。同図は、横軸に試料の区別をとり、縦軸に圧電定数 d_{31} (p m/V) をとったものである。

同図より知られるごとく、試料E2及び試料E3は、加熱接合雰囲気を加えない試料C4と同等の圧電特性を発揮しうることがわかった。一方、試料C5は、約20%、試料C4よりも圧電特性が劣ることがわかった。

【0062】

以上の結果から、上記加熱接合工程での酸化抑制雰囲気としては、単に真空引きするだけでは不十分で、それ以上の工夫を施すことが必要であることがわかった。

上記の工夫としては、上述した真空引き後に窒素等の不活性ガスを1Pa以上の圧力で炉内に充填する方法、積層体の周囲に酸化物セラミックの粉末を充填し、上記炉内を真空引きする方法の他に、真空引き後に炉内の酸素分圧を所定圧力に制御する方法等を採用することができる。

【0063】

(実施例5)

本例では、実施例1にて作製した積層型圧電体素子1の積層方向の断面を、ビーム径1nmのEPMAで測定した。結果を図10に示す。同図は、横軸に拡散領域近傍の界面からの距離を、縦軸にCu濃度(wt%)を取ったものである。

同図より知られるごとく、内部電極層21には純度99.9%の純Cuを用いたことから、 $A \times 0.95$ で示されるA'は約95wt%となる。このCu濃度が95wt%となる位置A'から界面を挟み1wt%となる位置Bまでの距離は約20nmであった。

【0064】

(実施例6)

本例では、実施例1にて作製した積層型圧電体素子1の積層方向の断面にて、内部電極層側の拡散領域の3点(界面から1nm、3nm、5nm、10nm)における酸素含有量をEDXにて分析した。

その結果、酸素含有量は8wt%以下であった。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】実施例1における、圧電体素子の構造を示す断面説明図。

【図2】実施例1における、圧電層と内部電極層との間の拡散領域を示す説明図。

【図3】実施例1における、内部電極層となる電極材料の形状を示す説明図。

【図4】実施例1における、圧電層と内部電極層との積層状態を示す斜視展開図。

【図5】実施例1における、加熱接合工程において積層体に積層方向から荷重を加えている状態を示す説明図。

【図6】実施例1における、積層型圧電体素子の使用態様の一例を示す説明図。

【図7】実施例3における、各試料の接合強度比を示す説明図。

【図8】実施例4における、各試料の圧電定数 d_{31} を示す説明図。

【図9】実施例4における、試料E2を製造する際の加熱接合工程の酸化抑制雰囲気を形成している状態を示す説明図。

【図10】実施例5における、拡散領域のCu濃度変化を示す説明図。

【符号の説明】

【0066】

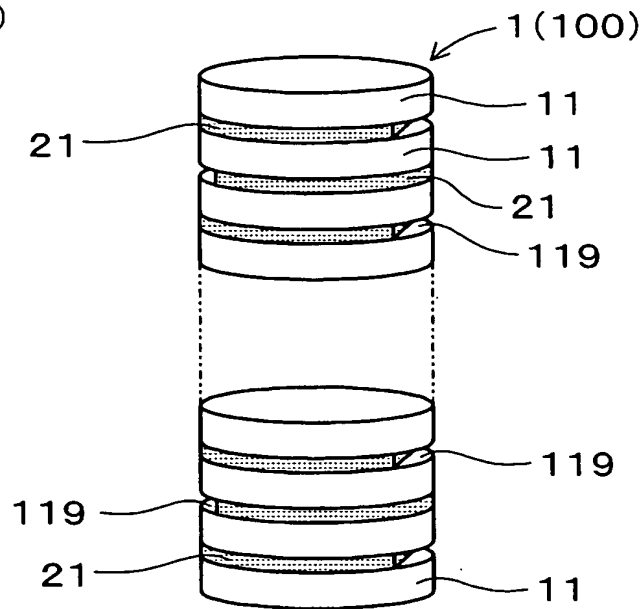
1 積層型圧電体素子

11 圧電層

1 0 0 積層体
2 0 電極材料
2 1 内部電極層
3 1、3 2 外部電極
3 3、3 4 リード線

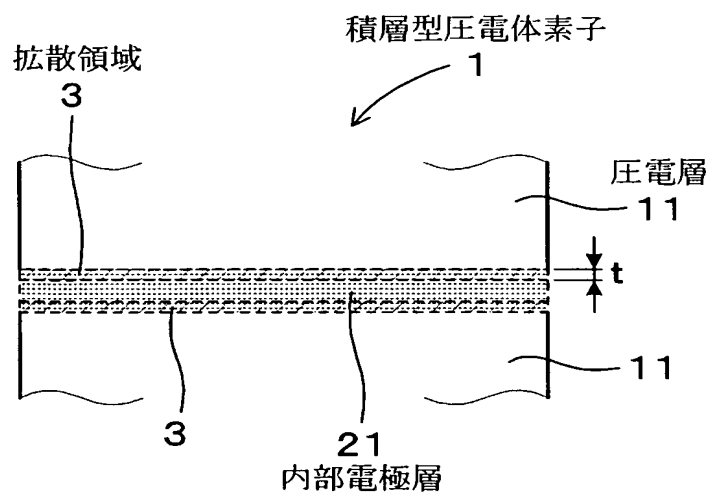
【書類名】 図面
【図 1】

(図 1)



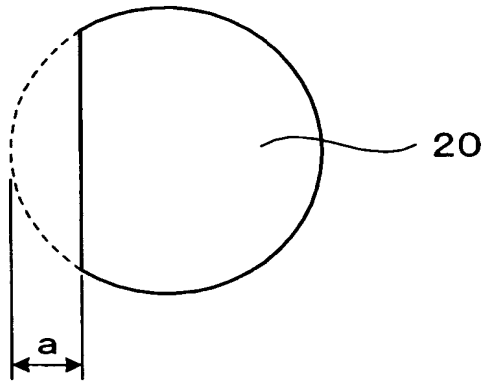
【図 2】

(図 2)



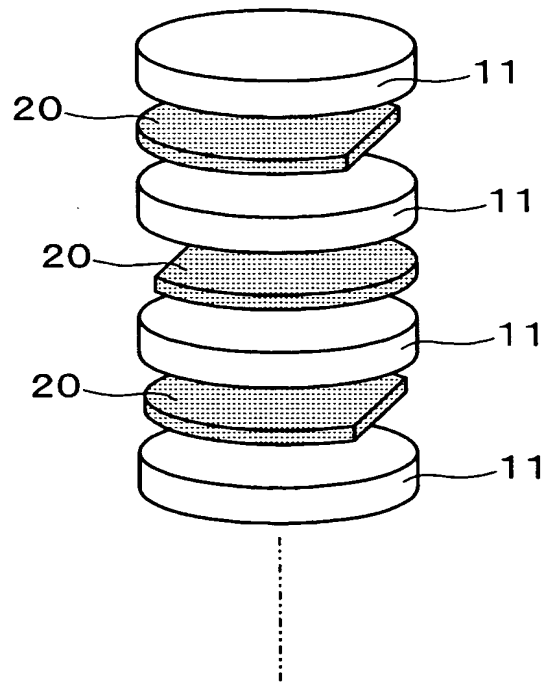
【図 3】

(図 3)



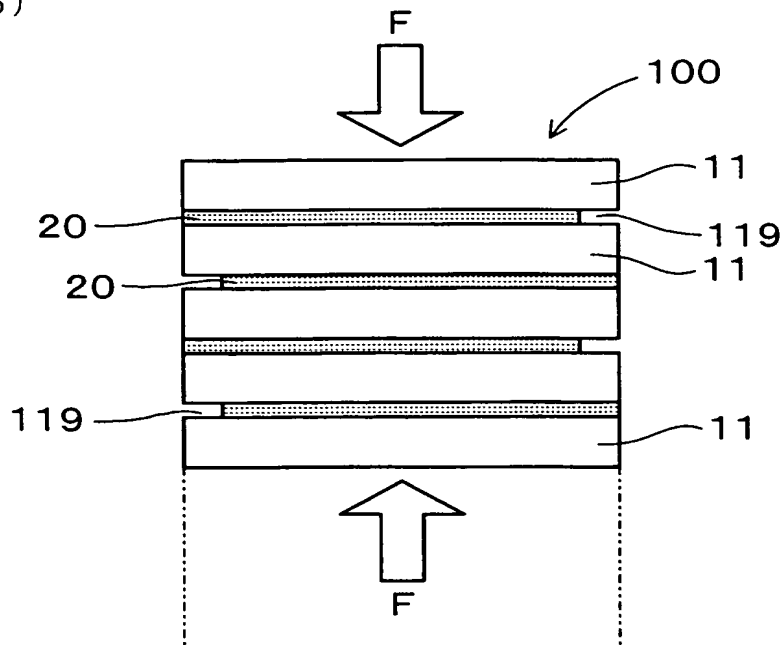
【図 4】

(図 4)



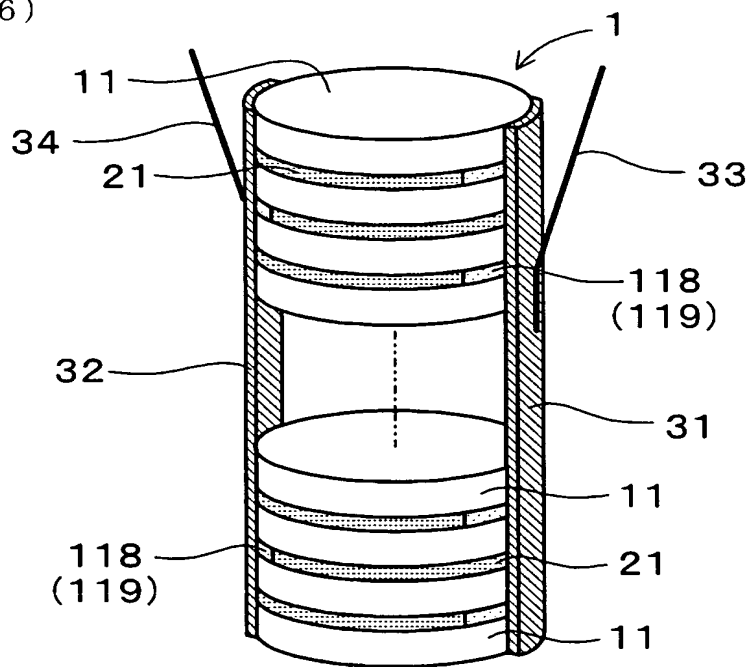
【図 5】

(図 5)



【図 6】

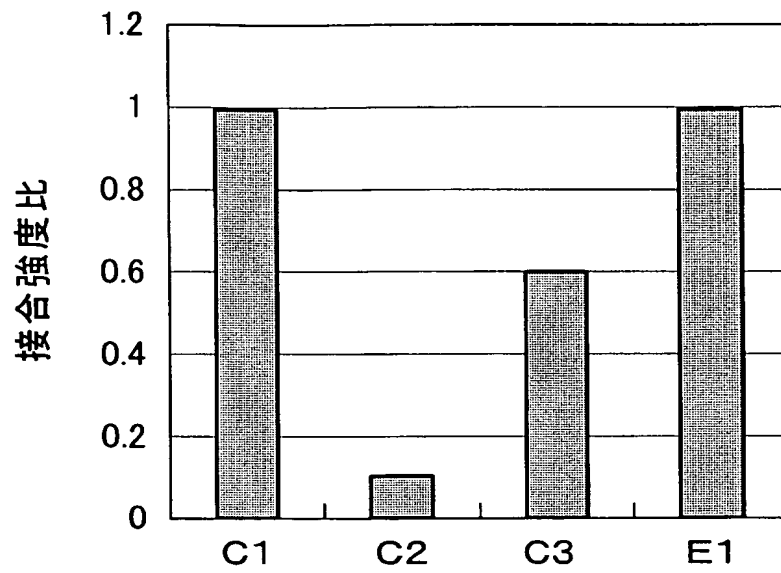
(図 6)





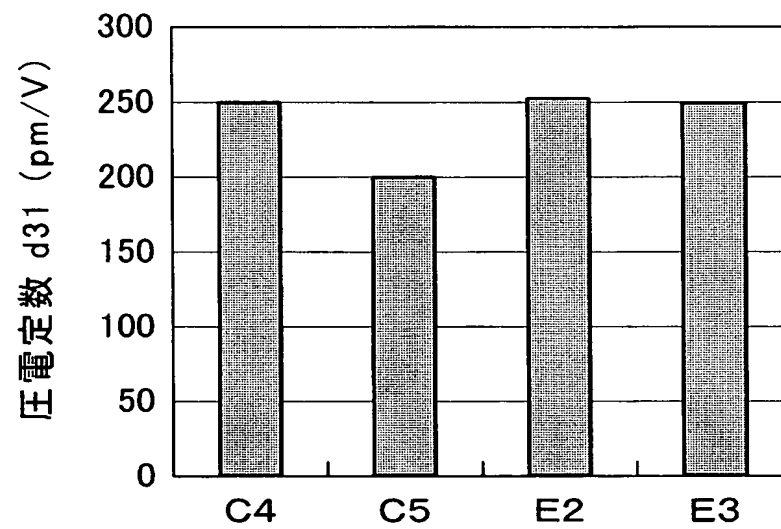
【図 7】

(図 7)



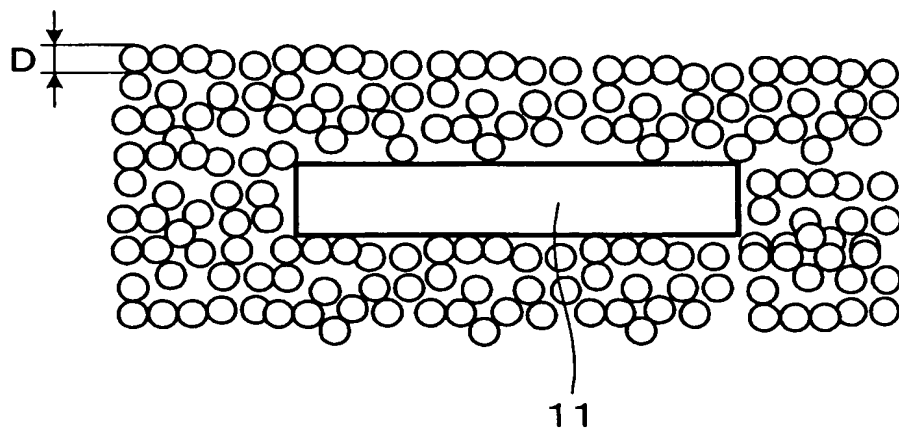
【図 8】

(図 8)



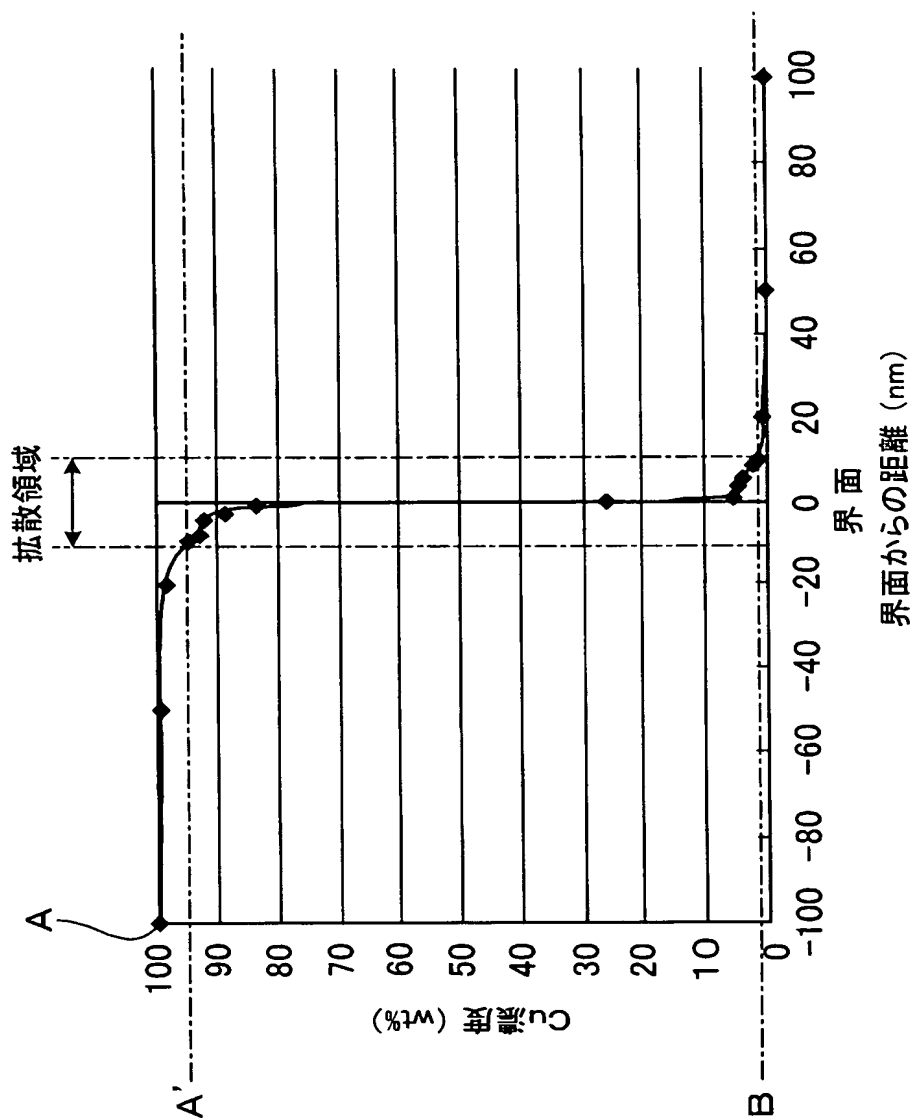
【図 9】

(図 9)



【図 10】

(図 10)



【書類名】要約書

【要約】

【課題】安価で、かつ、圧電層と内部電極層との接合強度に優れた積層型圧電体素子及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 圧電層 11 と Cu を含有する内部電極層 21 とを交互に積層してなる積層型圧電体素子 1 において、内部電極層 21 は、50wt%以上の Cu を含有している。内部電極層 21 と圧電層 11 との間には、両者の成分が互いに拡散して圧電材料の成分と内部電極層中の Cu とを含有してなる拡散領域 3 が形成されている。拡散領域 3 は、内部電極層 21 の圧電層 11 との境界面全体の面積の 90%以上の面に形成されており、拡散領域 3 の厚みは、内部電極層 11 の厚みの 10%以下であることが好ましい。圧電層 11 を構成する圧電材料は、主に Pb (Zr、Ti) O₃系のペロブスカイト構造の酸化物である PZT よりなり、拡散領域 3 には Pb、Cu、O 元素が共存していることが好ましい。

【選択図】図 2

特願 2 0 0 4 - 0 0 4 4 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー